Zur Kenntniss

des

β-Aminocrotonsäureesters

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Facultät der Universität

Rostock

vorgelegt am 24. Juni 1900 von

Yngve Buchholz

aus Kristiania

Kristiania

A. W. Brøggers Buchdruckerei

1900

Ref. Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen Eltern

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0062

Zur Kenntniss
des
β-Aminocrotonsäureesters.

Durch die Untersuchungen von *Behrend*[1] und *Knoevenagel*[2] ist festgestellt, dass der β-Aminocrotonsäureester in 2 Formen existirt, welche sich durch ihre Schmelzpunkte von einander unterscheiden und zwar hat *Behrend* die Schmelzpunkte 19,85 und 32,5° C. gefunden, während *Knoevenagel* 23—24 und 34° C. angiebt.

Von diesen beiden Isomeren stellt der niedrigschmelzende Ester eine labile, der hochschmelzende Ester aber eine — jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur — stabile Modification dar.

Wenn der geschmolzene Ester abgekühlt wird, krystallisiert stets die niedrigschmelzende Form aus, während die hochschmelzende, stabile Form immer beim Impfen mit einem hochschmelzenden Krystall entsteht. Es ist hierbei gleichgültig ob der ursprüngliche Ester die hoch- oder niedrig-schmelzende Form darstellte.

Der labile Ester wird auch im festen Zustande in den stabilen Ester umgewandelt, wenn man mit dem

[1] B. 32. 544.
[2] B. 32. 853.

letzgenannten impft. Die früher klaren Krystalle werden dadurch trübe und man bemerkt eine bedeutende Wärmeentwickelung.

Knoevenagel sieht die beiden Ester als physikalisch isomer an, während *Behrend* die Frage, ob hier chemische oder physikalische Isomerie vorliegt, noch offen lässt.

Verschiedene Forscher geben recht verschiedene Schmelzpunkte an, wovon besonders hervorzuheben sind:

Konrad und *Epstein*[1] Smp. 37° C.
Precht[2] Smp. 25—28° C. und einmal 37° C.
Duisberg[3] Smp. 20—21° C.
Collie[4] Smp. 33—34° C.
Behrend FP. 32,5—32,4° C. bez. 19,85 – 19,80° C.
Knoevenagel FP. (Smp.?) 34° C. bez. 23—24° C.

Da hier noch manches zu erklären blieb, habe ich auf Veranlassung des *Herrn Professor Behrend* den β-Aminocrotonsäureester einer erneuten Untersuchung unterworfen.

Darstellung des Aminocrotonsäureesters;

Reinigung und Gefrierpunktsbestimmung.

Der rohe Ester wurde im wesentlichen nach den Angaben von *Konrad* und *Epstein*[1] dargestellt.

[1] B. **20.** 3055.
[2] B. **11.** 1193.
[3] A. **213.** 171.
[4] A. **226.** 301.

Da ich die physikalischen Eigenschaften des Esters zu bestimmen beabsichtigte, musste ich mir zuerst ein möglichst reines Material verschaffen.

Nach jedem Reinigungsprocess controlierte ich die Reinheit des erhaltenen Produktes durch Bestimmung seines Gefrierpunktes, weshalb ich hier an dieser Stelle die dazu benutzte Methode kurz beschreibe.

Gefrierpunktesbestimmung. Dieselben wurden in einem *Beckmannschen* Apparat, wie es zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung dient, ausgeführt.

Der geschmolzene Ester wurde bis etwas unterhalb seinem Schmelzpunkt abgekühlt und das Bad etwa bei dieser Temperatur gehalten; der flüssige Ester wurde dann geimpft entweder mit der labilen oder stabilen Form, jenachdem ich den Gefrierpunkt des ersteren oder letzteren bestimmen wollte; alsdann wurde von Zeit zu Zeit unter stetigem Rühren die Temperatur abgelesen.

Häufig bei der Bestimmung des Gefrierpunktes vom labilen Ester wandelte sich die ganze Masse von selbst in die hochschmelzende Form um, wobei die Temperatur bis zum Gefrierpunkt des stabilen Esters stieg.

Diese Störung war sehr lästig und kostete mir, während des ganzen Arbeitens mit dem labilen Ester überhaupt, sehr viele Zeit; nun musste das ganze Apparat sterilisiert werden; dies wurde erreicht, indem es auf etwa 40° C. erhitzt wurde; dabei musste ich aber genau darauf Acht geben, dass jede Spur von dem stabilen Ester vernichtet wurde, sonst trat sofort wieder dieselbe Erscheinung der Umwandlung ein. Selbst nach dem sorgfältigsten Sterilisieren kam es

sehr häufig vor, dass ein unbeabsichtigtes Impfen vor sich ging — die Luft war so zu sagen infiziert. Um nun sicher zu sein, wurde das ganze Apparat nach dem Sterilisieren in ein anderes ziemlich entferntes Zimmer gebracht; dies ging ganz gut eine Zeit lang, aber bald war auch das Zimmer mit dem stabilen Ester geschwängert; wahrscheinlich waren durch die Kleidung oder die Luft Spuren des Esters da hineingebracht worden. Von jetzt ab konnte ich froh sein, wenn ich nur in zwei Gefrierpunktsbestimmungen von dreien durch unbeabsichtigtes Impfen gestört wurde.

Diese Umwandlung, die bei Zimmertemperatur sehr schnell vorsichgeht, schreitet bei etwa 0° C. viel langsamer vorwärts und bei etwa — 15° C. ist recht lange Zeit erforderlich um die eingeleitete Umwandlung durch die ganze Masse fortzupflanzen.

Bemerkenswert ist, dass *Duisberg*[1] eine ausgedehnte Untersuchung mit dem labilen Ester vorgenommen hat, ohne die hochschmelzende Form in den Händen gehabt zu haben; dies ist natürlich die Abwesenheit des letzteren schon vom Anfang an zuzuschreiben.

Der rohe Ester zeigt meist einen Gefrierpunkt von etwa 32° C.

Ich versuchte zuerst durch Umschmelzen des Esters und Abgiessen der zuletzt flüssig bleibenden Anteile eine Reinigung zu bewirken; zu einem gewissen Grade gelang es mir auch den Gefrierpunkt in die Höhe zu bringen und constanter zu machen, dann wurde er

[1] A. **213**. 171.

beim wiederholten Umschmelzen, oft beträchtlich, herabgedrückt und unschärfer.

Ebenso erhielt ich beim Destillation im Vacuum eine völlig wasserhelle Flüssigkeit, die aber auch noch nicht den erwünschten scharfen Gefrierpunkt angenommen hatte.

Umkrystallisieren aus Petroläther drückte den Schmelzpunkt herunter, auch in die Höhe.

Ich stelle hier die Resultate einiger Reinigungsversuche zusammen. Wenn der *FP.* plötzlich auf etwa 30° C. gestiegen ist, ist eine Umwandlung in die stabile Form von selbst vor sich gegangen.

	Bad	*FP*	
	Temperatur ° C.		
Roher Ester, abgepresst		19,35	sinkt allmählich.
2 mal umgeschmolzen		19,40	—
noch 1 mal „	18—17	19,1	—
aus Petroläther umkrystallisiert	17—15	18,9 —18,5	—
im Vacuum destilliert		17,7 —17,4	—
abgepresst, im Vacuum destilliert	17	18,42	—
umgeschmolzen, abgepresst	17	18,35	—

Bei den bis jetzt ausgeführten Bestimmungen stand das Gefriergefäss direkt im Kühlbade; die weiteren sind sämmtlich mit dem vollständigen *Bechmannschen* Apparat ausgeführt.

	Bad	*FP*	
	Temperatur ° C.		
Dasselbe Präparat, geschmolzen	17—16	18,24—18,0	sinkt allmählich.
geschmolzen bei 29° geimpft	31—23	30,82—26,5	noch etwas flüssig.
langsam krystallisieren lassen, die grösseren Krystalle abgepresst	27,5	32,6 —31,9	
sterilisiert	17—0	19,48—18,0	noch etwas flüssig.
geschmolzen, geimpft, langsam kryst., abgepresst, geschmolzen, stabile Form zu $^2/_3$ krystallisieren lassen, Flüssigkeit abgegossen;	16,5	19,95—32,72—32,20	
bei 32,20° abgegossen	27	32,60	
10 mal umgeschmolzen	17	32,32	(von selbst)
sterilisiert	17	18,62—30,70	
sterilisiert	17	19,16—18,42	
geimpft	27—23	30,0 —28,72	noch viel flüssig.
Im Capillarrohr schmolz diese Probe bei 26—33,5° C. (vgl. S. 13).			
geschmolzen	13—11	16,5 —27,15	
sterilisiert (von selbst geimpft.)	25—23	29,40—27,40	noch die Hälfte flüssig.
geschmolzen	12,5	28,72—28,24	viel flüssig.
„	12	17,3 —16,37	$^1/_3$ flüssig.
geimpft	23,5—22	29,96—28,50	$^1/_3$ flüssig.
umgeschmolzen	14	17,50—16,76	viel flüssig.

	Bad	*FP*	
	Temperatur ° C.		
geimpft	24	29,8	
geschmolzen	26	30,1 —26,9	das meiste fest
abgepresst	29—27	31,5 —30,1	fast alles fest.
geschmolzen	29—26,5	31,48—30,8	$^2/_3$ flüssig.
nach Zusatz von einem Tropfen Piperidin	30—28	31,54—30,7	sinkt.
nach Erhitzen etwa 1 Stunde auf 100°	30—29	31,42—31,20	sehr wenig fest
einige Blässchen trockenes HCl-Gas hineingeleitet filtriert	29,5—28	30,8 —29,5	
Neues Praeparat.			
Rohprodukt abgepresst	14—11	14,4 —13,8	das meiste flüssig.
geimpft	22	27,64—25,1	
umgeschmolzen	22	30,9 —30,68	
„	26	32,32—30,9	
bei 30,9° abgegossen	27	32,32—31,60	
Neues Praeparat.			
Rohprodukt abgepresst	29	31,85—30,6	
HCl eingeleitet	30	31,80 -31,35—30,4	sehr wenig flüssig.
1 Stunde auf 100° C. erhitzt	29	30,6 —29,5	
umgeschmolzen	30	30,95—30,6	
Neues Praeparat.			
bei 0° C. dargestellt, abgepresst, aus Petroläther umkrystallisiert.	30	32,40—32,0	
Im Capillarrohr Smp. 32—36° C. (vgl. S. 13).			
3 mal umgeschmolzen	31	32,80—32,5	
sterilisiert	15	19,60	

Wie leicht ersichtlich führt die Reinigung durch Umschmelzen oder Destillation im Vacuum nicht zum Ziel. Es gelingt nicht einen scharfen Gefrierpunkt zu erreichen. Schliesslich gelang es mir doch ein verhältnissmässig reines Produkt zu bekommen.

Um dieses zu erhalten wird der rohe Ester möglichst abgepresst, dann 3—4 mal, wenn nöthig mehrmals, aus Petroläther, den schon *Knoevenagel* als gutes Reinigungsmittel empfohlen hat, umkrystallisiert und jedesmal gut abgepresst; die Krystallisation wird zweckmässig bei 0—10° C. vorgenommen. Schliesslich wird dieser Ester zum Trocknen in den Vacuum-Exsiccator gebracht; wenn er scheinbar trocken ist, wird er in einer Reibschale zu Mehl gepulvert, dieses flach ausgebreitet und mehrere Stunden scharf evacuirt. Dann wird sofort den Schmelzpunkt bestimmt.

Ich fand so lange die Masse noch rührbar war
für die stabile Form 32,94—32,72° C. Bad 32—29° C.
und für die labile Form 20,30—20,10° C. „ 18—15° C.

Nach Umkrystallisieren aus Petroläther blieb der Gefrierpunkt ungeändert. Die genauen Gefrierpunkte dürften höchstens 0.3° C. höher liegen.

Vergleich meiner Zahlen mit den von *Behrend* und *Knoevenagel* gefundenen.

	Behrend	*Knoevenagel*	*Buchholz*
Stab. Est.	32,5 -32,4 ° C.	34°	32,94-32,72° C
Lab. Est.	19,85-19,80 (19,2)	23-24	20,30-20,10

Meine Zahlen stimmen mit denen *Behrends* nahezu überein, sie liegen wie *Behrend*[1] erwartete einige

[1] B. 32. 545.

zehntel Grade höher. Wie sich die höheren Zahlen *Knoevenagels* erklären lassen ist fraglich; falls er seine Bestimmungen im Capillarrohr ausgeführt hat, ist es indessen sehr leicht erklärlich, denn bei gewöhnlicher Temperatur bis etwa 40° C. findet man leicht in dieser Weise den Schmelzpunkt einige Grade zu hoch; so lassen sich auch die von *Konrad* und *Epstein* und von *Precht* gefundenen Schmelzpunkte von 37° C. erklären. Ich habe (vgl. S. 11) angeführt, dass Krystalle die im Capillarrohr den Schmelzpunkt von 32—36° C. zeigten, im *Beckmannschen* Apparat als maximaler Erstarrungspunkt 32,4° C. hatten.

Physikalische Eigenschaften.

Der reine, stabile Ester stellt ein weisses bei 15° C. noch völlig trockenes Pulver dar; es besitzt einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch.

Ausser der Krystallform wollte ich auch die specifischen Gewichte und das Brechungsvermögen der beiden isomeren Formen im festen Zustande bestimmen; wegen allzu leichten Schmelzens und Zerfliessens mit wässerigen Lösungen sowie der Leichtlöslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln musste ich indessen auf diese Bestimmungen verzichten.

Die krystallographische Untersuchung war auch recht schwierig auszuführen, besonders diejenige des labilen Esters. Die Messungen an diesem Ester wurden

im Freien im Winter vorgenommen und gestatteten nicht die Benutzung des Reflexionsgoniometers, weshalb sie unter dem Mikroskop ausgeführt wurden und auf grössere Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Bei dem hochschmelzenden Ester konnte ich mittelst des Reflexionsgoniometers einige recht gute Messungen ausführen.

Ulrich[1] giebt für den von *Precht* dargestellten bei 25—28° schmelzenden Ester folgende Flächen an: — P (111); o P (001); ∞ P$\bar{n}$ (h k o); mitunter ∞ P $\bar{\infty}$ (010) und untergeordnet ∞ P $\bar{\infty}$ (100); ∞ P (110); P $\bar{\infty}$ (011); — P $\bar{\infty}$ (101). Krystalsystem monoklin.

Es ist mir nicht ganz sicher, ob sich diese Daten auf dem labilen oder stabilen Ester beziehen, da der angegebene Schmelzpunkt in der Mitte der von mir beobachteten liegt. *Precht*[1] scheint nämlich auch die beiden Formen gehabt zu haben; einmal hat er den Schmelzpunkt zu 37° C. gefunden, während er auf einer anderen Stelle sagt, dass beim Abkühlen bis etwa 15° C. scheidet der eingeschmolzene Ester 3—4 cm. lange Krystalle ab; diese letzteren stellen höchst wahrscheinlich die labile Form dar. Da der Schmelzpunkt des von *Ulrich* untersuchten Esters bei 25—28° C. lag, so kann er, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich, die labile Form untersucht haben (vgl. S. 13).

Krystallographische Untersuchung des bei 20° schmelzenden Esters.

Der labile Ester krystallisiert aus Petroläther in ziemlich grossen, prismatischen Krystallen, deren End-

[1] B. II. 1194.

flächen weniger gut entwickelt sind. Die Figur 1 stellt die Grundform dar; o P (001) ist selten deutlich entwickelt.

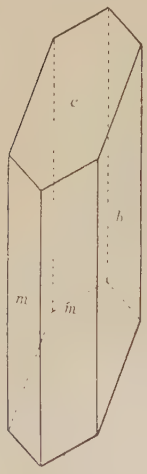


Fig. 1.

Krystalsystem: Monoklin.
$\beta = 53{,}5°$; a : b : c = 0,97 : 1 : ?

Gemessen:

auf ∞ P $\breve{\infty}$ (010) c-Axe zu a-Axe = 53,5°
auf ∞ P (110) c-Axe zu Kante zu o P (001) = 65,5°

Im Drehapparat:

auf o P (001) Kante zu ∞ P (110): Kante zu ∞ P ($1\bar{1}0$) = 94° (ber. = 91,7°).

Bei vertical gestellter c-Axe:

Neigungswinkel ∞ P (110): ∞ P ($1\bar{1}0$) = 106,7° (ber. = 104°)

Beobachtete Formen: b = ∞ P $\breve{\infty}$ (010), Spaltfläche; m = ∞ P (110); c = o P (001); ferner ∞ P $\bar{\infty}$ (100) selten und auch andere nicht bestimmbare Endflächen.

Die Spaltbarkeit nach $\infty P\bar{\infty}$ (010) ist sehr vollkommen, etwa wie die des Gypses.

Auf der Spaltfläche fand sich geringe Schiefe der Auslöschung gegen Axe c, und zwar bildet eine Auslöschungsrichtung, die im stumpfen Winkel β gelegen ist und der kleinsten Elasticitätsaxe entspricht, mit Axe c einen Winkel von 6°. Im convergenten, polarisierten Lichte erkennt man auf $\infty P\bar{\infty}$ (010) das Kurvensystem um eine Mittellinie mit grossem Winkel der optischen Axen. Doppelbrechung negativ. Gelegentlich schien das Kurvensystem etwas excentrisch zu sein was die Möglichkeit eines triklinen Systems andeutet.

Krystallographische Untersuchung des bei 33° C. schmelzenden Esters.

Krystalsystem: Monoklin.

$\beta = 88° 27' 14''$; a : b : c = 1,0111 : 1 : 1,2108.

Beobachtete Formen: $m = \infty P$ (110); $d = P\bar{\infty}$ (011); $+P$ ($\bar{1}11$); $o = -P$ (111); ferner $-P\bar{\infty}$ (101).

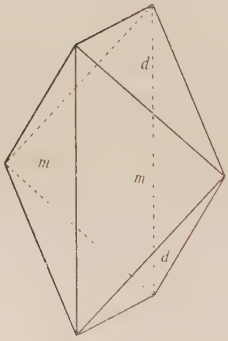


Fig. 2.

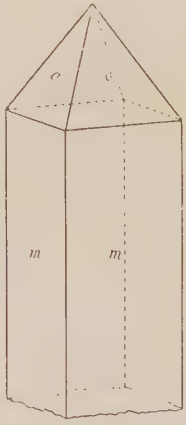


Fig. 3.

Der Ester krystallisiert aus Petroläther in schönen grossen Krystallen, die meist wie in Fig. 2 in Folge Annäherung des Winkels β an 90° zum Teil einer rhombischen Combination $\infty P\,(110)$; $P\,\breve{\infty}\,(011)$ ähneln, wobei die genannten Formen etwa gleich gross entwickelt sind, oder sie haben mitunter wie in Fig. 3 tetragonalen Habitus, weil der Prismenwinkel sich ebenfalls 90° nähert.

Aus dem geschmolzenen Ester krystallisiert meist die in Fig. 2 angegebene Form; oft sind diese Krystalle halb entwickelt, indem nur die rechte Hälfte derselben auftritt; dabei sind sie häufig auf der linken Seite ausgehöhlt; es treten auch solche Individuen auf, die auf der linken Seite sämtliche Flächen zeigen, trotzdem aber in der Mitte ausgehöhlt sind. Auch andere eigentümliche halbe Krystalle habe ich beobachtet.

Fundamentalmessungen:

$\infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 89° 23' 20''$

$\infty P : P\,\breve{\infty} = (\bar{1}10) : (011) = 122° 24' 30''$

$P\,\breve{\infty} : P\,\breve{\infty} = (011) : (0\bar{1}1) = 79° 7' 40''$

Ferner:	Gemessen:	Berechnet:
$-P : -P\,(1\bar{1}1) : (111) =$	103° 49′	103° 53′
$P : \infty P\,(\bar{1}11) : (\bar{1}10) = 148° 35' \div$		
$149° 29'$ Mittel =	149° 2′	149° 0′ 30″
$-P : \infty P\,(111) : (110) =$	150° 30′	150° 8′
$\infty P : P\,\breve{\infty}\,(110) : (011) =$	124° 2′ 20″	124° 3′ 47″
$-P : -P\,\breve{\infty}\,(111) : (101) =$		
$141° 47' 40'' \div 142° 1' 20''$ Mittel =	141° 54′ 30″	141° 56′ 30″

Optische Untersuchung. Auf dem angeschliffenen $\infty P\,\breve{\infty}\,(010)$ fand sich eine Schiefe der Auslöschung

von 25° zur Axe c. Wegen der Annäherung des Winkels β an 90° konnte nicht festgestellt werden, ob diese Auslöschung im stumpfen oder spitzen Winkel β liegt. Auf den Prismenflächen wurde entgegengesetzt symmetrische Schiefe der Auslöschung festgestellt und zwar von 22°. Der Winkel dieser Auslöschung auf den beiden Prismenflächen ist nach oben offen. Im convergenten, polarisirten Lichte zeigte sich auf $\infty P \bar{\infty}$ (010) ein Kurvensystem, wie man es auf Schliffen // den optischen Axen sieht.

Auf Grund der vorliegenden krystallographischen Untersuchungen habe ich keine grosse Ahnlichkeiten oder Beziehungen der beiden Isomeren nachweisen können. Dass das Verhältniss a : b der beiden Isomeren nahe übereinstimmt, hat wohl nicht viel zu sagen, da die beiden Winkel β sehr verschieden sind; so wird auch der Prismenwinkel des einen fast 90°, während derjenige des zweiten Isomeren sehr davon abweicht.

	a : b	β	$\infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0)$
Labiler Ester	0,97 : 1	53,5°	105°
Stabiler Ester	1,01 : 1	88,5	89,5

Verunreinigungen des rohen Aminocrotonsäureesters.

Beim längeren Aufbewahren des rohen, bei 33° schmelzenden Esters beobachtete ich häufig die Absonderung eines gelblichen Oeles, obgleich die Zimmertemperatur stets unterhalb des Schmelzpunktes war. Aus diesem Oel krystallisierte dann zuweilen sehr reiner stabiler Ester wieder aus.

Dieses merkwürdige Verhalten erregte den Verdacht, dass vielleicht noch eine dritte neben dem stabilen Ester beständige Form existiren und dass es sich hier um Verschiebungen des Gleichgewichts zwischen diesen Formen handeln möge.

Hierdurch hätten sich auch die merkwürdigen Aenderungen des Gefrierpunktes beim Umkrystallisieren des Esters (vgl. S. 9—11) erklären lassen.

Dass das Oel kein einheitliches Produkt war, erkannte ich dadurch, dass aus ihm in einer Kältemischung noch viel unveränderter Ester auskrystallisierte.

Um die Oele möglichst von krystallisiertem Ester zu trennen, bediente ich mich des Petroläthers, in den sie sich viel schwerer lösen, als der letztere.

Auch versuchte ich die hypothetische dritte Form des Esters durch Behandlung des krystallisierten Esters mit geringen Mengen von Piperidin oder HCl-Gas zu bewirken.

Des weiteren führte ich den Ester in seine Salzsäureverbindung über und regenerirte ihn durch vorsichtiges Zusetzen mit der berechneten Menge Na_2CO_3.

Auch hier resultirte ein öliges Produkt.

Eine sehr grosse Reihe derartiger Versuche zeigte aber, dass die Oele nur einer Verunreinigung ihren niedrigen Gefrierpunkt verdanken.

Die Analyse ergab stets einen zu geringen Stickstoffgehalt.

Für den reinen Ester berechnet:

C = 55,75 %; H = 8,60 %; N = 10,87 %; 0 = 24,78 %

Gefunden: C = 53,88 %; 55,41 %; 52,10 %

H = 6,75 ; 6,12 ; 5,38

N = 10,92 ; 8,37 und 8,25; 9,21; 6,00.

Mit Phenylisocyanat (vgl. S. 23) geben die Oele dieselben Produkte, wie der krystallisierte Ester.

Anm. Titrimetrische Stickstoffbestimmung.

Da ich viele Stickstoffbestimmungen auszuführen hatte, versuchte ich durch ein titrimetrisches Verfahren diese zu erledigen. Es zeigte sich, wie zu erwarten, dass der reine Ester sich sehr wohl titriren liess; die Oele gaben etwas wenigen Stickstoff in dieser Weise als nach der *Duma'schen* Methode gefunden wurde. Die Titration wurde folgendermassen ausgeführt.

Eine abgewogene Menge Substanz wurde in Alkohol gelöst und titrirte Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt. Alsdann wurde 5—10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und die Lösung mit n/10 Lauge zurücktitrirt. Als Indicator wurde Helianthin verwendet.

Ich teile hier einige Resultate mit.

	Gefunden	Berechnet
Reiner Aminocrotonsäureester	11,01 %	10,87 %

	Gefunden titrimetrisch	Gefunden nach Dumas
Oele	6,13 und 5,70 %	9,21 %
	7,42	8,37 und 8,25

Die analytischen Resultate zeigen, dass die Oele wohl im wesentlichen aus unveränderter Ester neben Zersetzungsprodukten bestehen.

Das Ergebniss der bisher beschriebenen Versuche ist also folgendes:

Die beiden Formen des Aminocrotonsäureesters schmelzen in reinem Zustande bei 32,94 und 20,3° C.

Eine dritte Form konnte nicht nachgewiesen werden.

Untersuchung der Isomerie.

Wie erwähnt sieht *Knoevenagel* diese zwei Formen des Aminocrotonsäureesters als physikalisch isomer an. Für diese Annahme giebt er mehrere Gründe an, zuerst die Angabe von *Schaum*[1], dass eine Umwandlung im krystallisierten Zustande zweier Isomeren als Kriterium für physikalische Isomerie ausreicht, dann hat er die Identität der aus den beiden Formen erhaltenen geschmolzenen Verbindungen durch ihre übereinstimmenden specifischen Gewichte sowie ihre Brechungsexponenten erwiesen. Ausserdem hat er die chemische Identität der beiden Isomeren durch ihr Verhalten gegen Benzalacetessigester sowie dasjenige gegen Nitriten nachgewiesen.

Obwohl hier schon viel Material zum Beweise der physikalischen Isomerie der beiden β-Aminocrotonsäureester vorliegt, habe ich doch unter etwas anderen Bedingungen die chemische Identität derselben zu beweisen gesucht.

Wie ich (vgl. S. 8) schon erwähnt habe, wird der labile Ester beim Abkühlen stabiler und in einer Kältemischung schreitet die eingeleitete Umwandlung in die stabile Form sehr langsam weiter.

Wenn demnach die beiden Ester überhaupt chemisch verschieden reagiren konnten, so musste diese Verschiedenheit in der Kälte erst recht zum Ausdruck kommen.

Für die experimentelle Prüfung geeignet schien die von *Meyer*[2] studierte Anlagerung von Phenyliso-

[1] A. **300**. 205.

[2] Inaug. Dissert. Univ. Rostock 99; vgl. a. B. **33**. 621.

cyanat an Aminocrotonsäureester (vgl. S. 24). *Meyer* hat zwei isomere Additionsprodukte erhalten; der eine Körper schmilzt bei 120—125° C. und ist in Aether schwerlöslich, der andere, den er nicht rein erhalten konnte, schmilzt unscharf von 80—90° C. und ist in Aether sehr leicht löslich.

Nun ist ja leicht denkbar, dass, wenn die beiden Aminocrotonsäureester überhaupt chemisch verschieden sind, sie je einem von diesen beiden Additionsprodukten entsprechen. Ich stellte deshalb solche Anlagerungsversuche von Phenylisocyanat mit den beiden Formen in der Kälte an.

3 gr. Phenylisocyanat in 5 ccm. kaltem Petroläther wurden mit 3,7 gr. Aminocrotonsäureester in 20 ccm. kaltem, über Natrium destillirten Aether vermischt. Diese Lösungen wurden in eine Kältemischung, deren Anfangstemperatur — 15° C. betrug, gebracht. Zur Vermeidung einer zu schnellen Wärmeleitung war das Gefäss mit der Kältemischung mit einer Schicht von Hobelspähnen umgeben; das ganze Apparat wurde in einen Eiskasten eingestellt, um die niedrige Temperatur möglichst lange einzuhalten. Nach 8 Tagen wurde von den abgeschiedenen Krystallen abfiltriert, mit 10 ccm. Aether gewaschen, das ätherische Filtrat verdampft und das Gewicht vom Rückstand der ätherischen Lösung wie auch von den ausgeschiedenen Krystallen bestimmt.

A. Ester *FP.* 33° ergab:	B. Ester *FP.* 20° ergab:
ungelöst 1,36 gr. Smp. 125-128° C.	1,37 gr. Smp. 121-123° C.
gelöst 5,26 „ öliges Produkt	5,51 „ öliges Produkt, noch etwas Aether enthaltend.

Die in Aether löslichen Anteile wurden mit wenig Aether ausgezogen, filtriert, der Aether verdampft und vom Rückstand der Schmelzpunkt bestimmt.

A. Smp. 75—85° nach Umkrystallisieren aus Petroläther 84—93° C.

B. „ 77—90° „ „ „ Petroläther 80—90° C.

Es konnte also auch hier nicht eine Verschiedenheit der erhaltenen Produkte festgestellt werden.

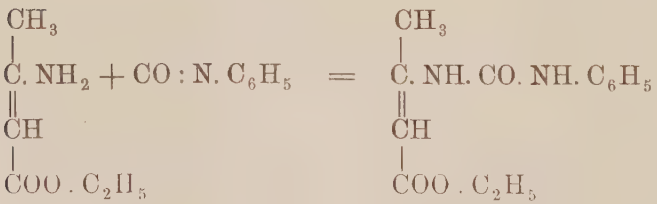
Auch die Oele verhielten sich ebenso wie die krystallisierten Ester (vgl. S. 20).

Ich bin dadurch auch zu dem Resultat gekommen, dass die beiden β-Aminocrotonsäurester physikalisch isomer sind und zwar ist, wie es aus den krystallographischen Untersuchungen hervorgeht, der Aminocrotonsäureester dimorph.

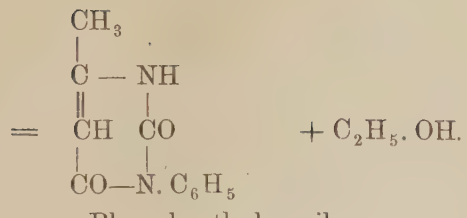
Untersuchung der Additionsprodukte von Phenylisocyanat an Aminocrotonsäureester.

Meyer hat, wie (S. 22) kurz erwähnt aus Phenylisocyanat und Aminocrotonsäureester zwei isomere Additionsprodukte erhalten. Der eine Körper ist in Aether schwerlöslich und schmilzt bei 120—125° C.; der andere ist in Aether sehr leicht löslich und schmilzt sehr unscharf bei 80—90° C.

Diese letztere Verbindung lässt sich zu Phenylmethyluracil verseifen, weshalb *Meyer* sie als Phenyluraminocrotonsäureester auffasst.



Phenyluraminocrotonsäureester.

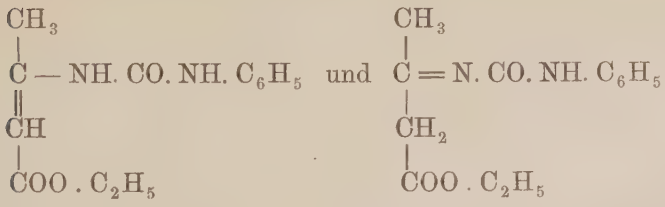


Phenylmethyluracil.

Die bei 120—125° schmelzende Verbindung wird durch Kochen mit Alkali völlig aufgespalten und liefert kein Phenylmethyluracil.

Ebenso verschieden verhalten sich die beiden Körper gegen conc. Schwefelsäure; der Körper vom Schmelzpunkt 80—90° wird hiervon völlig zersetzt, während der bei 120—125° schmelzende Körper eine neue Verbindung vom Schmelzpunkt 57° und von der Zusammensetzung $C_{13}H_{15}NO_3$ giebt.

Die Frage worauf die Isomerie dieser beiden Additionsprodukte beruht hat *Meyer* noch nicht entschieden; er betrachtet sie jedoch als einander sehr nahe verwandt, entweder als stereoisomer oder als strukturisomer im Sinne der Formeln:



Von so ähnlich constituirten Körpern und erst recht von Stereoisomeren wäre wohl eine leichte Umwandelbarkeit in einander zu erwarten. Eine solche Umwandlung hat *Meyer* nicht beobachtet. Mit gleichem

Misserfolge habe ich nun ein Paar Umwandlungsversuche angestellt.

1ster Versuch. Etwas von dem bei 80—90° C. schmelzenden Körper wurde in absoluten Alkohol gelöst; in diese Lösung wurde alsdann einige Blässchen getrocknete Salzsäuregas eingeleitet und die Flüssigkeit ins Licht bei Seite gestellt. Nach einer Woche wurde die Lösung verdampft; es blieb ein klares beim Berühren krystallisierendes Oel; der Schmelzpunkt lag unscharf bei 65—75° C. Die Substanz schien nur etwas unreiner geworden zu sein; eine Bildung des bei 120—125° schmelzenden Körpers wurde also nicht beobachtet.

2ter Versuch. Eine alkoholische Lösung des bei 80—90° schmelzenden Körpers wurde unter Druck bis 170—180° erhitzt; hierbei erlitt die Substanz tiefgehende Zersetzung; beim Oeffnen des Rohres traten grosse Mengen Ammoniak auf. Beim Verdampfen der Flüssigkeit blieb ein Gemisch aus einem in Aether löslichen Oel und einem bei etwa 170° schmelzenden Körper, der in Aether unlöslich war. Der bei 120—125° schmelzende Körper konnte wieder nicht erhalten werden.

Eine weitere Untersuchung ergab den Grund für die Erfolglosigkeit dieser Versuche.

Untersuchung des bei 120—125° schmelzenden Körpers.

Um den Körper rein zu bekommen wird er 1—2 mal aus Alkohol-Aether Gemisch umkrystallisiert; der Schmelzpunkt liegt jetzt bei 124—125° C.

Krystallographische Untersuchung.

Krystalsystem: Monoklin.

$\beta = 78° 0'$; a : b : c = 1,627 : 1 : 1,045.

Beobachtete Formen: o P (001) = c; ∞ P $\bar{\infty}$ (100) = a; ∞ P (110) = m; + P $\bar{\infty}$ ($\bar{1}$01) und selten ∞ P $\check{\infty}$ (010).

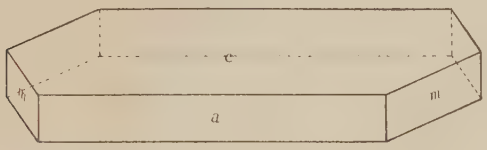


Fig. 4.

Die Krystalle sind tafelförmig nach o P und in Richtung der b-Axe gestreckt; gewöhnlich sind sie nach ∞ P $\check{\infty}$ (010) abgebrochen.

Fundamentalwinkel:

o P : ∞ P $\bar{\infty}$ = (001) : (100) = 102° 0′

∞ P $\bar{\infty}$: ∞ P = (100) : (110) = 122° 9′

o P : + P $\bar{\infty}$ = (001) : ($\bar{1}$01) = 144° 3′

Optische Untersuchung. Die Auslöschungen auf der Basis und dem Orthopinakoide liegen, wie es das monokline System erfordert, // und ⊥ zur Richtung der Axe b. Auf angeschliffenen Flächen nach ∞ P $\check{\infty}$ (010) wurde Schiefe der Auslöschung erkannt und zwar liegt eine Auslöschungsrichtung im stumpfen Winkel β und macht mit Axe c einen Winkel von 39° für Auerlicht. In dieser Richtung schneidet auch die Ebene der optischen Axen auf ∞ P $\check{\infty}$ (010) ein. Sie steht also senkrecht zur Symmetrieebene der Krystalle.

Axe b ist erste Mittellinie. Die Doppelbrechung ist sehr stark.

Chemische Untersuchung.

Bei der Durchsicht der Litteratur stellte sich heraus, dass die von *Meyer* aus seiner bei 120—125° schmelzenden Verbindung mittelst conc. Schwefelsäure erhaltene Verbindung vom Schmelzpunkt 57° C. (vgl. S. 25) höchst wahrscheinlich mit der von *Michael*[1] beschriebenen identisch ist. *Michael* hat diese Verbindung aus Natracetessigester und Phenylisocyanat erhalten; dieselbe Verbindung hat *Behrend*[2] aus dem Acetessigester selbst und Phenylisocyanat dargestellt.

Um die Identität dieser beiden Körper festzustellen habe ich den Schmelzpunkt deren Gemisches bestimmt.

Die beiden Körper schmolzen für sich bei 55,5—57,5° C.

Das Gemisch schmolz bei 55,5—57,5° C.

Die beiden Körper sind wohl demnach zweifellos identisch.

Dieses Produkt hat *Michael* durch Verseifung erst in Malonanilsäure und dann in Acetanilid übergeführt und sieht es folglich als Acetmalonanilsäureester an:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COO . C_2H_5 + CO : N . C_6H_5 =$$

$$= CH_3 . CO . CH \begin{matrix} CO . NH . C_6H_5 \\ COO . C_2H_5 \end{matrix}$$

Obwohl das eben angeführte Resultat die Ansicht, dass der bei 120—125° schmelzende Körper ein Malonsäurederivat sei, schon ziemlich wahrscheinlich ge-

[1] B. 29. 1794.
[2] B. 33. 623.

macht hat, habe ich doch einen strengeren Beweis dafür zu geben gesucht.

Meyer hat durch Einwirkung von Alkali auf dem Körper vom Schmelzpunkt 120—125° als Spaltungsprodukte Kohlensäure, Ammoniak und Anilin nachgewiesen; ausserdem entsteht wohl auch Aceton.

Man konnte denken, dass bei etwas geänderten Versuchsbedingungen die Reaktion anders verlaufen würde; es konnte vielleicht intermediäre Spaltungsprodukte auftreten, die einen besseren Einblick in die Constitution des zersetzten Körpers geben konnten. In der That geht die Aufspaltung nicht so weit, wenn man mit nicht allzu starken, alkalischen Lösungen arbeitet und dafür sorgt, dass die zu zersetzende Verbindung völlig in Lösung ist, da dadurch die Einwirkungsdauer abgekürzt werden kann.

So habe ich durch Kochen mit Kali bei Gegenwart von Alkohol den in Rede stehenden Körper in Acetessiganilid übergeführt. Der die beste Ausbeute gebende Versuch wurde folgendermassen angestellt.

3 gr. des Körpers wurden in wenig heissen Alkohol gelöst und 90 ccm. 5 procentige Kalilauge zugesetzt. Es trat eine Fällung ein; die Masse wurde jetzt bis zum Sieden erhitzt und die zur völligen Lösung nöthige Menge Alkohol in kleinen Portionen zugesetzt und die Lösung 2½ Stunden am Rückflusskühler gekocht; dann wurde ohne Kühler zur Verdampfung des Alkohols weiter gekocht; als Geruch nach Alkohol nicht mehr deutlich wahrnehmbar war, — man bemerkt hierbei einen schwachen anilinähnlichen Geruch — wurde die Flüssigkeit erkalten lassen; hierbei schied

sich eine kleine Menge Nadeln aus, die abfiltriert wurde und den Schmelzpunkt 233—235° C. zeigte.

Dieser Körper ist wahrscheinlich Carbanilid, dessen Entstehung wohl leicht erklärlich ist, denn etwa abgespaltenes Phenylisocyanat würde sich ja mit abgespaltenem Anilin sofort zu Carbanilid vereinigen können. Unmöglich ist auch nicht, dass diese kleine Menge bereits im Ausgangsmaterial anwesend war, da nämlich das Carbanilid als Nebenprodukt durch hinzutretende Feuchtigkeit bei der Darstellung des bei 120—125° schmelzenden Körpers sich bildet.

Nachdem das Carbanilid beseitigt war, wurde dem Filtrat Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt und auf dem Wasserbade weiter concentriert. Dann wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, die wässerige Lösung noch weiter concentriert und nochmals ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt verdampft; es blieb ein gelbliches Oel, das beim Stehen über Nacht zum grössten Teil fest wurde. Jetzt wurde scharf abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Es blieben 0,45 gr. eines bei 83—84° schmelzenden aus Blättchen bestehenden Produktes. Aus den Mutterlaugen wurde noch ziemlich viel eines unreineren Produktes erhalten.

Die Elementaranalyse des reinen Körpers ergab:

1) 0,1605 gr. Substanz gaben 11,35 ccm. N bei 17° C. und 751 mm. Druck entsprechend 8,10 % N.
2) 0,1116 gr. Substanz gaben 0,2758 gr. CO_2 und 0,0629 gr. H_2O entsprechend 67,40 % C und 6,32 % H.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67,40	67,74 %
H	6,32	6,27
N	8,10	7,93
O	—	18,06
		100,00 %

Zum Vergleich stellte ich auch Acetessiganilid nach den Angaben von ***Knorr***[1] dar.

Dieses Produkt schmolz bei 82—83,5° C.

Mein Produkt schmolz bei 83—84° C.

Gemisch aus etwa gleichen Mengen schmolz bei 82—83,5° C.

Durch die hier angeführten Thatsachen ist wohl zur Genüge bewiesen, dass das aus dem bei 120—125° schmelzenden Körper durch Verseifung erhalteue Produkt mit dem Acetessiganilid identisch ist.

Um die Bildung des Acetessiganilids zu erklären muss man wieder diese Verbindung als ein Malonsäurederivat betrachten.

Die Bildungs und Zersetzungsgleichungen dieses Körpers werden dann: (Der Aminocrotonsäureester wird dabei zweckmässig, nicht notwendig, als Iminobuttersäureester formuliert).

$$CH_3 . \overset{NH}{\overset{\|}{C}} . CH_2 . COO . C_2H_5 + CO : N . C_6H_5 \rightarrow$$

$$CH_3 . \overset{NH}{\overset{\|}{C}} . CH\begin{cases} CO . NH . C_6H_5 \\ COO . C_2H_5 \end{cases} = \text{Iminoacetmalonanilsäureester.}$$

Natürlich könnte auch die tautomere Aminoform vorliegen.

[1] A. **236**. 75.

$$CH_3 . \overset{\overset{NH}{\|}}{C} . CH \begin{cases} CO . NH . C_6H_5 \\ COO . C_2H_5 \end{cases} + 2\,H_2O =$$

$CH_3 . CO . CH_2 . CO . NH . C_6H_5$ Acetessiganilid.

$$+ NH_3 + CO_2 + C_2H_5 . OH.$$

Die Reaktion mit conc. Schwefelsäure wird dann einfach ein Austausch von NH gegen O.

$$CH_3 . \overset{\overset{NH}{\|}}{C} . CH \begin{cases} CO . NH . C_6H_5 \\ COO . C_2H_5 \end{cases} + H_2O =$$

$$= CH_3 . CO . CH \begin{cases} CO . NH . C_6H_5 \\ COO . C_2H_5 \end{cases} + NH_3$$

Acetmalonanilsäureester. Smp. 57° C.

Das Phenylisocyanat ist also in diesem Falle, gegen die Erwartung, nicht an das Stickstoffatom des Aminocrotonsäureesters sondern an die CH-Gruppe desselben bez. an die CH_2-Gruppe des Iminobuttersäureesters getreten.

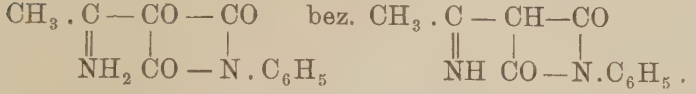
Dies unerwartete Ergebniss machte es nun wieder zweifelhaft, ob das bei 80—90° schmelzende Isomere wirklich Phenyluraminocrotonsäureester sei.

Wenn man zu der Annahme *Meyers* zurückgreift, dass die beiden Isomeren strukturisomer im Sinne des Aminocrotonsäureesters oder des Iminobuttersäureesters sind, würde für den Phenyluraminocrotonsäureester die folgende Formel in Frage kommen:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = C - COO . C_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad NH_2 \; CO - NH . C_6H_5 \end{array}$$

Ferner könnte noch ein Fall von Stereoisomerie vorliegen.

Der von *Meyer* durch Verseifung daraus erhaltene als Phenylmethyluracil betrachtete Körper vom Schmelzpunkt 246° C. würde dann als ein Anil aufzufassen sein und die folgende Formel zukommen:



Um hier jeder Zweifel zu beseitigen habe ich diese Verbindungen eingehender studiert.

Untersuchung des Phenyluraminocrotonsäureesters und des Phenylmethyluracils.

Reindarstellung des Phenyluraminocrotonsäureesters.

Ich habe verschiedene vergebliche Versuche angestellt um diesen Körper in völlig reinem Zustande zu erhalten. Die besten Resultate habe ich in folgender Weise bekommen.

Der rohe Ester wird aus Petroläther umkrystallisiert, dann wird dieses Produkt mit sehr wenig Aether übergossen, abgesaugt; dem Filtrat wird Petroläther bis zur Trübung zugesetzt. Diese Lösung wird nun über Schwefelsäure in den Vacuumexsiccator gebracht, wodurch der Aether zunächst verdampft; dabei scheidet sich das meiste aus; das reinste Produkt ist nun in der petrolätherischen Lösung enthalten, weshalb diese abgegossen oder wenn nöthig filtriert und dann zur Trockne verdampft wird. Es bleibt eine sehr kleine Menge von einem Produkt, das gegen 90°

zu schmelzen anfängt und erst bei 96° völlig geschmolzen ist, also noch sehr unrein. Reindarstellung des Esters in grösserer Menge scheint, wenigstens durch Anwendung der gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht durchführbar zu sein.

Untersuchung des Phenylmethyluracils.

1—2 mal Umkrystallisieren aus heissem Wasser reicht aus um diesen Körper in reinen Zustand zu bekommen. Er schmilzt dann unter schwachem Braunwerden bei 245—247° C.

Krystallographische Untersuchung.

Der Körper krystallisiert aus heissem Wasser in mikroskopischen, meist unvollständig entwickelten, sechsseitigen Blättchen und ist wahrscheinlich mit dem Thiophenylmethyluracil (vgl. S. 52) isomorph.

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1{,}41 : 1 : ?$

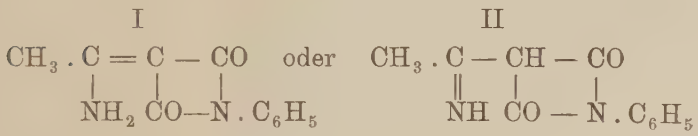
Beobachtete Formen: o P (001) Blättchenfläche; $\infty P \bar{\infty}$ (100); ∞P (110) bilden die Umrandungslinien.

Gemessen auf der Basis o P (001):

Kante zu $\infty P \bar{\infty}$ (100) : Kante zu ∞P (110) = 125° 15′ und
„ ∞P (110) : „ ∞P ($\bar{1}$10) = 109° 7′
(ber. = 109° 30′).

Optische Untersuchung. Die Ebene der optischen Axen liegt in der Symmetrieebene, die Axe b ist also mittlere optische Elasticitätsaxe. Auf o P tritt eine optische Axe hinaus.

Wie (S. 33) erläutert erschien es noch fraglich ob der Körper als Phenylmethyluracil aufzufassen sei, oder ob ihm eine der beiden folgenden Formeln zuzuerteilen sei:



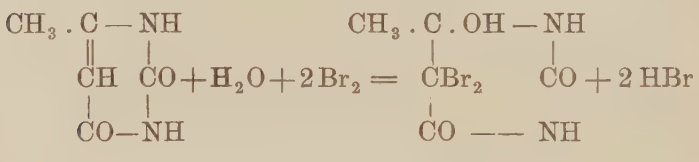
Gegen die Formel I sprechen die Leichtlöslichkeit in Alkalien und die mangelnden basischen Eigenschaften. Aus der alkalischen Lösung wird der Körper durch Säuren gefällt.

Von einem Körper von der durch Formel II ausgedrückten Constitution sollte man leicht vor sich gehenden Austausch von NH gegen O erwarten. Das Phenylmethyluracil ist aber gegen hydrolytisch wirkende Reagentien sehr beständig; so z. B. verträgt es noch bei 180° C. die stundenlange Einwirkung von conc. Salzsäure ohne davon angegriffen zu werden. (vgl. S. 55). Durch Erhitzen mit KOH wird es auch nicht angegriffen; von conc. Schwefelsäure wird es in der Hitze gelöst; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser, Neutralisieren und Concentrieren lässt es sich unverändert wieder abscheiden.

Die oben erwähnten Formeln scheinen deshalb schon aus diesen Gründen unmöglich zu sein. Nun bleibt noch zu beweisen, dass *Meyers* Phenylmethyluracil wirklich als ein phenyliertes Methyluracil anzusehen ist. Wenn dieses der Fall ist, muss man wie

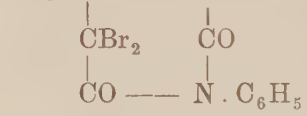
von homologen[1] Verbindungen überhaupt, eine Analogie zwischen diesen Homologen erwarten.

Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigt *Behrend's*[2] Methyluracil gegen Bromwasser, durch welches es in Dibromoxymethyluracil verwandelt wird.

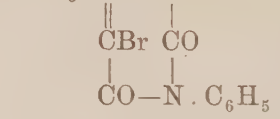


Durch Kochen mit Alkohol geht das Dibromoxymethyluracil in Brommethyluracil[3] über.

Ein ganz analoges Verhalten zeigt nun *Meyers* Phenylmethyluracil. Bromwasser giebt damit Dibromoxyphenylmethyluracil.



Durch Reduction mit Alkohol erhält man glatt Bromphenylmethyluracil.



[1] Der Kürze wegen habe ich hier diesen Ausdruck im weiteren Sinne benutzt.

[2] A. **229**. 5.

[3] A. **236**. 58—59.

Darstellung des Dibromoxyphenylmethyluracils.

1 gr. Phenylmethyluracil wird in einer Reibschale mit Wasser fein zerrieben und unter Umrühren kleine Mengen Brom zugesetzt bis die rotgelbe Farbe nicht mehr verschwindet. Die gebildete Bromverbindung bez. die noch unveränderte Substanz ballt sich dabei mit dem überschüssigen Brom zu einer zähen Masse zusammen. Um eine völlige Umwandlung des Phenylmethyluracils zu erreichen, wird die Masse mit dem Pistille möglichst zerrieben; hierbei löst sich das überschüssige Brom allmählig in das Wasser auf und ein Teil der gebildeten Verbindung bleibt im Bromwasser suspendiert. Um das unangenehme Arbeiten mit dem Brom zu erleichtern wird jetzt die Masse folgendermassen weiter verarbeitet. Das Bromwasser mit dem darin suspendierten Substanz wird in einen grösseren Kolben hineingegossen; die zurückgebliebene Masse wird aufs Neue mit Wasser übergossen und mit dem Pistille bearbeitet. Diese Operation wird nun wiederholt bis alles Brom in Lösung und die ganze Masse pulverig geworden ist. Die gebildete Verbindung wird alsdann mit dem Bromwasser über Nacht stehen gelassen. Der nächste Tag muss die Flüssigkeit noch deutlich gefärbt sein. Man saugt jetzt ab und spült mehrmals mit Wasser nach. Das Filtrat enthält fast keine organische Substanz. Das erhaltene fast weisse Pulver wird im Vacuumexsiccator getrocknet und besteht so dargestellt aus Dibromoxyphenylmethyluracil mit $1^1/_2$ Molekel Wasser. Reinigung ist wegen der Zersetzlichkeit nicht wohl möglich und auch nicht nöthig.

Zur Entfernung des gebundenen Wassers wird das Pulver einige Stunden auf 110° C. bis zur Gewichtsconstanz erhitzt.

Die Ausbeute beträgt gewöhnlich über 90 % der theoretisch berechneten Menge.

Untersuchung des Dibromoxyphenylmethyluracils $C_{11}H_{10}N_2Br_2O_3$.

Sowohl die wasserhaltige wie auch die entwässerte Verbindung erscheint bei der stärksten Vergrösserung amorph.

Der Körper besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich aber beim Erhitzen im Capillarrohr bei etwa 192° C., unter Umständen erst über 200° C. und wenn weniger rein bereits langsam von etwa 160° C. an.

Analytische Resultate.

Die Wasserbestimmungen I und II wurden mit demselben Produkt vorgenommen, während die Bestimmung III von einem Präparat anderer Darstellung herrührt.

Die Kohlenstoffbestimmungen dieses Körpers ergaben immer, aus unaufgeklärten Gründen, zu hohe und unter einander nicht übereinstimmende Zahlen. Trotz Anwendung von Bleichromat und Silberspirale konnte jedesmal im Kondenswasser des Chlorcalciumrohres Brom durch Silbernitrat nachgewiesen werden. Die Bestimmung XI wurde dann in der Weise ausgeführt, dass eine Silbernitratlösung vor dem Chlorcalciumrohr eingeschaltet war; es schied sich eine kleine Menge Bromsilber aus. Das Resultat war wie unten ersichtlich ebenso schlecht wie früher.

Die Analysen wurden sowohl von der Wasserhaltigen wie auch von der bei 110° getrockneten Substanz ausgeführt.

Wasserbestimmungen.

I. 0,5894 gr. Substanz verloren
bei 110° C. 0,0394 gr. entsprechend 6,68 % H_2O
II. 1,1517 gr. Substanz verloren
bei 110° C. 0,0777 gr. entsprechend 6,74 % „
III. 1,5108 gr. Substanz verloren
bei 110° C. 0,1008 gr. entsprechend 6,69 % „
Für $C_{11}H_{10}Br_2N_2O_3 . 1^1/_2 H_2O$ berechnet = 6,67 % „

Analyse des wasserhaltigen Körpers.

IV. 0,2992 gr. Substanz gaben 18,35 ccm. N bei 16° C. und 758 mm. Druck entsprechend 7,13 % N.
V. 0,2248 gr. Substanz gaben 0,2084 gr. AgBr entsprechend 39,45 % Br.
VI. 0,2600 gr. Substanz gaben 0,3252 gr. CO_2 und 0,0754 gr. H_2O entsprechend 34,11 % C und 3,25 % H.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2Br_2O_3 . 1^1/_2 H_2O$:
C	34,11 %	32,58 %
H	3,25	3,24
Br	39,45	39,47
N	7,13	6,93
O	—	17,77
		99,99 %

Analyse des getrockneten Körpers.

VII. 0,2364 gr. Substanz gaben 15,45 ccm. N bei 15° C. und 752 mm. Druck entsprechend 7,57 % N.

VIII. 0,1300 gr. Substanz gaben 0,1284 gr. Ag Br entsprechend 42,03 % Br.

IX. 0,1774 „ „ gaben 0,2423 gr. CO_2 und 0,0430 gr. H_2O entsprech. 37,25 % C und 2,72 % H.

X. 0,1374 gr. Substanz gaben 0,1849 gr. CO_2 und 0,0337 gr. H_2O entsprech. 36,63 % C und 2,75 % H.

XI. 0,1670 gr. Substanz gaben 0,2314 gr. CO_2 entsprechend 37,79 % C.

	Gefunden in:					Berechnet für
	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	$C_{11}H_{10}Br_2N_2O_3$:
C	—	—	37,25	36,63	37,79	34,91
H	—	—	2,72	2,75	—	2,67
Br	—	42,03	—	—	—	42,29
N	7,57	—	—	—	—	7,43
O	—	—	—	—	—	12,70
						100,00

Chemisches Verhalten.

Wie bereits erwähnt zersetzt sich der Körper beim Erhitzen im Capillarrohr ohne zu schmelzen; wenn dabei etwas von der Substanz auf dem Boden des Rohres zurückbleibt, schmilzt dieser Rückstand beim weiteren Erhitzen unscharf gegen 225° C.

Wird der Körper im Reagierrohr auf 225° C. erhitzt, bemerkt man einen bromähnlichen Geruch und es bleibt eine nach dem Erkalten krystallinische, braune Masse, die aus Alkohol umkrystallisiert werden kann:

mit Äther gewaschen und getrocknet schmilzt dieser Körper noch etwas unscharf gegen 240° und besteht wahrscheinlich im wesentlichen aus Bromphenylmethyluracil, das im reinen Zustande bei 241—242° C. schmilzt.

Viel einfacher lässt sich das Dibromoxyphenylmethyluracil in Bromphenylmethyluracil überführen, indem es mit Alkohol gekocht wird (vgl. S. 36).

Darstellung des Bromphenylmethyluracils.

1 gr. Dibromoxyphenylmethyluracil wird in 30 ccm. heissen Alkohol gelöst und 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht; dann wird so viel heisses Wasser hinzugefügt, dass die Lösung noch klar bleibt; jetzt wird zum Verdampfen des Alkohols ohne Kühler gekocht; man bemerkt bald eine Ausscheidung des Bromphenylmethyluracils in perlmutterglänzenden Blättchen; das Kochen wird so lange fortgesetzt bis die Flüssigkeit allzu heftig stösst. Nach dem Erkalten werden die Krystalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt ist rein; die Ausbeute beträgt etwa 80 % des berechneten; aus dem Filtrate kann noch eine zweite Krystallisation von einem unreineren Produkte gewonnen werden.

Als Spaltungs- bez. Zersetzungsprodukte wurden nachgewiesen Bromwasserstoff und Aldehyd.

Untersuchung des Bromphenylmethyluracils. $C_{11}H_9BrN_2O_2$.

Dieser Körper schmilzt unter Braunwerden bei 241—242° C., also beinahe wie seine Muttersubstanz (vgl. S. 34).

Er bildet 4- und 6-seitige, mikroskopische Blättchen. Die ersteren zeigen einen Kantenwinkel von 90° mit Auslöschung // und ⊥ zu den Kanten; die letzteren haben den Kantenwinkel 120° mit Auslöschung // und ⊥ zu einer Kante. Dieser Auslöschung zufolge ist also das hexagonale System ausgeschlossen und es kann wohl nur das monokline oder das rhombische System in Frage kommen.

Brombestimmung.

0,2086 gr. Substanz gaben 0,1394 gr. AgBr entsprechend 28,44 % Br.

Für $C_{11}H_9BrN_2O_2$ berechnet = 28,44 „

Durch diese charakteristischen Reaktionen ist *Meyers* Phenylmethyluracil wohl sicher als Methyluracilderivat gekennzeichnet.

Hieraus folgt nun, dass das Phenylisocyanat mit dem Aminocrotonsäureester nach 2 Richtungen reagiert:

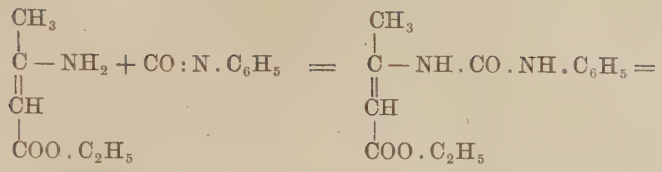
I.

$$CH_3 . \overset{NH}{\overset{\|}{C}} - CH_2 . COO . C_2H_5 + CO : N . C_6H_5 =$$

$$= CH_3 . \overset{NH}{\overset{\|}{C}} - CH \begin{matrix} \diagup CO . NH . C_6H_5 \\ \diagdown COO . C_2H_5 \end{matrix}$$

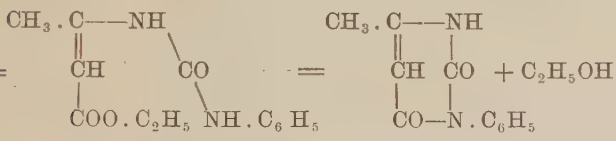
Iminoacetmalonanilsäureester. Smp. 125° C.

II.

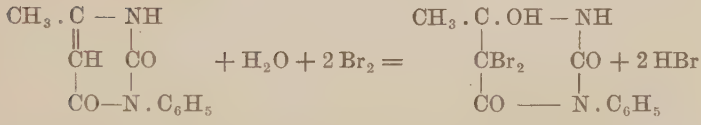


= Phenyluraminocrotonsäureester. Smp. 80—90° C.

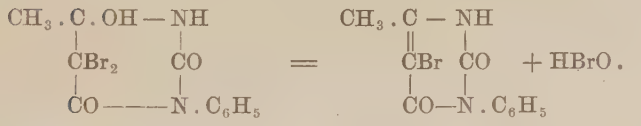
Weiter:



Phenylmethyluracil
Smp. 245—247° C.



Dibromoxyphenylmethyluracil.

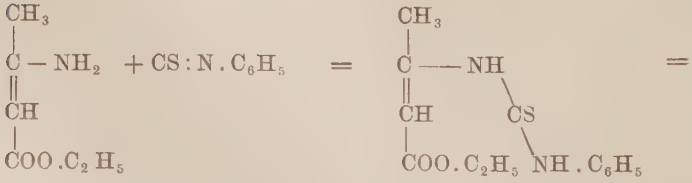


Bromphenylmethyluracil.
Smp. 241—242° C.

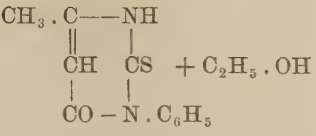
Einwirkung von Phenylsenföl auf Aminocrotonsäureester.

Im Anschlusse an das Verhalten von Phenylisocyanat $C_6H_5 . N : CO$ gegen Aminocrotonsäureester habe ich auch dasjenige von Phenylsenföl $C_6H_5 . N : CS$ gegen diesen Ester studiert.

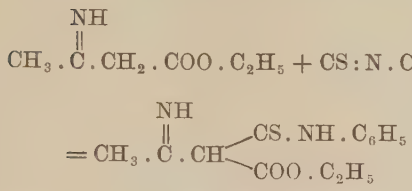
Die Reaktion verläuft hier analog, aber schwieriger und weniger glatt. Ausser öligen Produkten in wechselnden Mengen habe ich zwei wohl charakterisierten Körper vom Smp. 255° C. und vom Smp. 135° C. daraus erhalten. Der erste Körper erwies sich durch sein Verhalten als Analogon des Phenylmethyluracils und stellt also ein Thiophenylmethyluracil dar. Der andere Körper scheint auf Grund der bis jetzt vorliegenden Untersuchung dem von *Meyer* erhaltenen bei 120—125° C. schmelzenden Körper analog zu sein und wird demnach als Iminoacetmalonthioanilsäureester aufzufassen.



Thiophenyluraminocrotonsäureester, nicht isoliert.



Thiophenylmethyluracil. Smp. 255° C.



Iminoacetmalonthioanilsäureester. Smp. 135° C.

Einen Phenylthiouraminocrotonsäureester habe ich nicht auffinden können; wahrscheinlich spaltet er bereits unter den Darstellungsbedingungen Alkohol ab unter Bildung von Thiophenylmethyluracil.

Darstellung der Kondensationsprodukte aus Phenylsenföl und Aminocrotonsäureester.

Man erhitzt aequivalente Mengen, je ein Molekel, der beiden möglichst reinen Verbindungen 4 oder besser 8—10 Stunden auf dem Wasserbade. Es krystallisiert dann gewöhnlich von selbst ein Teil aus; sollte das nicht der Fall sein, kan man die Krystallisation durch Impfen einleiten; hat man keine Krystalle zur Verfügung, thut man gut etwas länger zu erhitzen und dann die Krystallisation abzuwarten. Unter Umständen sind hierzu Tage erforderlich. Man erhält so ein Gemisch aus einem rötlichen Oel und 2 festen Körpern.

Um das Oel zu beseitigen wird die Masse zweckmässig mit Aether digeriert, abgesaugt und mit Aether gewaschen.

Die Ausbeute an festem Produkt ist sehr schwankend, 40—70 % der berechneten.

Um aus dem Oel noch mehr zu gewinnen wird der Aether verdampft und das Oel aufs Neue mehrere Stunden erhitzt; so erhält man eine zweite Krystallisation; man wiederholt nun diese Abscheidung von Krystallen und das Erhitzen des Oeles so oft, bis keine Krystallisation mehr zu erhalten ist. Man erhält so gegen 90 %, unter Umständen weniger, in Gesammtausbeute. Das Oel besteht wahrscheinlich noch zum grössten Teil aus diesen Produkten; es wurde nicht näher untersucht.

Das erhaltene krystallinische Produkt ist nun wieder ein Gemisch aus dem bei 135° schmelzenden Körper und dem Thiophenylmethyluracil.

Zur Trennung der beiden Verbindungen wird das Gemisch mit kalter, verdünnter Natronlauge digeriert; dabei ist darauf Acht zu geben, dass die Einwirkung so kurz wie möglich ist, da sonst der bei 135° schmelzende Körper sich leicht zersetzt. Alsdann wird abgesaugt mit Wasser mehrmals gewaschen und das ungelöste 1—2 mal aus Alkohol umkrystallisiert; man erhält so den bei 135° schmelzenden Körper in reinen Zustand.

Im Filtrate wird das Thiophenylmethyluracil durch Salzsäure ausgefällt und abfiltriert, gewaschen. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, worin der Körper recht schwerlöslich ist, genügt um ihn ganz rein zu bekommen.

Wie bereits erwähnt sind die Ausbeuten sehr wechselnd; ebenso sind die relativen Ausbeuten der beiden Körper sehr schwankend, besonders lässt die

an Thiophenylmethyluracil noch viel zu wünschen übrig. Gewöhnlich erhält man von dieser letzteren Verbindung nur etwa 10 %, während die Ausbeute an der bei 135° schmelzenden Verbindung oft gegen 70 % wird. Einmal habe ich durch einen Zufall in der ersten Krystallisation etwa 25 % Thiophenylmethyluracil erhalten; die Masse war dann 12 Stunden erhitzt worden.

Ich habe verschiedene Versuche um die Ausbeute an Thiophenylmethyluracil zu verbessern angestellt, so z. B. durch Zusatz von kleinen Mengen Salzsäure oder Salmiak. Es zeigte sich indessen, dass dabei die Gesammtausbeute beträchtlich verringert wurde, obwohl das Thiophenylmethyluracil seiner grösseren Widerstandsfähigkeit zufolge zu etwa 10 % auftrat. Phenylsenföl in einem kleinen Ueberschuss zugesetzt verändert die Ausbeute nicht wesentlich. Jedenfalls scheint das Thiophenylmethyluracil in den letzteren Krystallisationen relativ reichlicher vorhanden zu sein.

Untersuchung des bei 135° C. schmelzenden Körpers $C_{13}H_{16}N_2O_2S$.

Dieser Körper bildet aus Alkohol schöne, gelbe Krystalle, die in heissem Alkohol leicht in kaltem weniger löslich sind; in Wasser und Aether ist er wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 135—136° C.

Analytische Resultate.

I. 0.1570 gr. Substanz gaben 0,3420 gr. CO_2 und 0,0878 gr. H_2O entsprechend 59,41 % C und 6,27 % H.

II. 0,2486 gr. Substanz gaben 22,70 ccm. N bei 10,5° C. und 756 mm. Druck entsprechend 10,85% Stickstoff.

III. 0,1544 gr. Substanz[1] gaben 0,1320 gr. $BaSO_4$ entsprechend 11,74% S.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_2S$:
C	59,41 %	59,03 %
H	6,27	6,12
N	10,85	10,62
S	11,74	12,13
O	—	12,10
		100,00 %

Krystallographische Untersuchung.

Krystallsystem: Monoklin.

$\beta = 76° 34'$; a : b : c = 1,463 : 1 : 1,040.

Die Krystalle sind zumeist nach der c-Axe sehr lang gestreckt, nadelförmig; beim langsamen Krystallisieren erhält man kürzere Individuen wie es Fig. 5 angiebt.

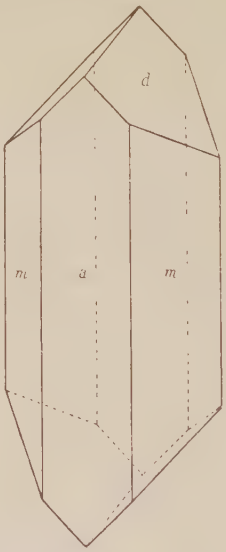


Fig. 5.

[1] Die Substanz wurde in der Kälte mit conc. Salpetersäure im offenen Gefässe oxydiert.

Beobachtete Formen: $m = \infty P\,(110)$; $d = P\breve{\infty}\,(011)$; $a = \infty P\bar{\infty}\,(100)$. Gelegentlich traten ein positives Orthodoma, häufiger eine positive Pyramide auf.

Die Messungen der Prismenzone konnten befriedigend genau ausgeführt werden, hingegen liessen die an den Klinodomen vorgenommenen zu wünschen übrig.

Fundamentalmessungen:

$$\infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 70^\circ\,12'$$
$$\infty P : P\breve{\infty} = (110) : (011) = 132^\circ\,30'$$
$$P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = (011) : (0\bar{1}1) = 89^\circ\,22'$$

Optische Untersuchung. Auf den Prismenflächen herrscht schiefe Auslöschung und zwar verhalten sich, dem monoklinen System entsprechend, je zwei in ihrem Neigungswinkel von der Symmetrieebene halbirte Prismenflächen entgegengesetzt symmetrisch. Die Schiefe gegen Axe c beträgt 26° in Auerlicht. Die Auslöschungsrichtungen auf den beiden vorderen Flächen der Prismen bilden einen nach oben offenen Winkel.

Bei der Untersuchung unter dem Mikroskop wurden öfter Aetzfiguren auf den Säulenflächen beobachtet, die an sich unsymmetrisch sind, jedoch in ihrer Lage zu einander sich im Einklange mit der monosymmetrischen Symmetrie der Substanz befinden. Man kann aus ihrem Charakter schliessen, dass die Krystalle der Holoedrie des monoklinen Systems angehören.

Chemisches Verhalten.

In der Hitze ist der Körper in Kalilauge leicht löslich. Ein Teil wird dabei zersetzt; es tritt schwacher Geruch nach Isonitril auf. Beim Ansäuern der Lösung wird wenig Oel ausgeschieden und man be-

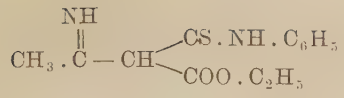
merkt schwefelwasserstoffähnlichen Geruch. Ist die Einwirkung der Lauge nur eine kurze gewesen, so krystallisieren beim Erkalten 50 % unverändert und sehr rein wieder aus; Thiophenylmethyluracil wird unter keinen Umständen gebildet.

Der Körper scheint also nicht Phenylthiouraminocrotonsäureester zu sein, verhält sich aber dem Iminoacetmalonanilsäureester (vgl. S. 26) ähnlich und dürfte dieser Verbindung analog zusammengesetzt sein; diese Annahme wird sehr durch die krystallographischen Beziehungen (vgl. S. 57) dieser beiden Körper gestützt.

Allerdings habe ich bis jetzt keinen sicheren, chemischen Beweis für diese Analogie finden können. So konnte ich z. B. nicht durch Kalilauge Acetessiganilid oder andere fassbare Produkte erhalten. Eine Bildung des Acetmalonanilsäureesters durch conc. Schwefelsäure habe ich nicht beobachtet. Es tritt ein übler an Schwefelwasserstoff und Mercaptan errinnernder Geruch auf; durch Bleiacetatpapier konnte Schwefelwasserstoff jedoch nicht nachgewiesen werden. Eine einfache Entschwefelung dieses Körpers scheint, wenigstens nicht glatt, zu verlaufen.

Dieses Verhalten widerspricht natürlich nicht der Annahme, dass der Körper dem Iminoacetmalonanilsäureester analog zusammengesetzt sei, denn es ist ja leicht denkbar, dass eine solche Thioverbindung complicirtere Reactionen als die entsprechende Sauerstoffverbindung zeigt.

Auf Grund der jetzigen Kenntniss dieser Verbindung nehme ich sie als dem Iminoacetmalonanilsäureester analog an. Sie wird demnach als Iminoacetmalonthioanilsäureester aufzufassen sein:



Untersuchung des Thiophenylmethyluracils $C_{11}H_{10}N_2OS$.

Das Thiophenylmethyluracil bildet fast farblose Blättchen vom Smp. 255°—257° C. Der Körper ist in Aether, Alkohol und Wasser schwerlöslich; am besten löslich ist er in heissem Alkohol, woraus er umkrystallisierbar ist; in Alkalien ist er löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

Analytische Resultate:

I. 0,2034 gr. Substanz gaben 0,4537 gr. CO_2 und 0,0852 gr. H_2O entsprechend 60,83 % C und 4,71 % H.

II. 0,3193 gr. Substanz gaben 35,65 ccm. N bei 13,5° C. und 758,5 mm. Druck entsprechend 13,12 % Stickstoff.

III. 0,1617 gr. Substanz[1] gaben 0,1734 gr. $BaSO_4$ entsprechend 14,72 % S.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2OS$:
C	60,83 %	60,49 %
H	4,71	4,63
N	13,12	12,86
S	14,72	14,70
O	—	7,33
		100,01 %

[1] Wie S. 48 angegeben behandelt.

Krystallographische Untersuchung.

Wie (vgl. S. 34) bereits erwähnt, ist das Thiophenylmethyluracil dem Phenylmethyluracil wahrscheinlich isomorph (vgl. S. 58). Es krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen, sechsseitigen, in ihr Umrandung oft stellenweise unregelmässige Blättchen.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1{,}45 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen: o P (001); ∞ P $\bar{\infty}$ (100); ∞ P (110).

Gemessen wurden unter dem Mikroskop die ebenen Winkel auf der als Basis angenommenen Fläche.

Kante o P (001) zu ∞ P $\bar{\infty}$ (100): Kante o P (001) zu ∞ P (110) = 124° 40′.

Kante o P (001) zu ∞ P (110): Kante o P (001) zu ∞ P ($\bar{1}$10) = 110° 35′ (ber. = 110° 40′).

Optische Untersuchung. Die scheinbar hexagonale Basis zeigt Doppelbrechung und zwar löschen die Blättchen // und $\perp$ zu einer Randkante aus. Da im convergenten, polarisierten Lichte auf der in Rede stehenden Fläche ein monosymmetrisches, in Richtung $\perp$ zu der erwähnten Kante verschobenes Kurvensystem erscheint, wurde auf monoklines System geschlossen. Das Kurvensystem ist das um eine positive Mittellinie. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Axe b ist also Axe mittlerer optischer Elasticität.

Chemische Untersuchung.

Das Thiophenylmethyluracil verhält sich dem Phenylmethyluracil sehr ähnlich. So sind die beiden Körper in Kalilauge löslich und durch Säuren aus dieser Lösung wieder fällbar. Ebenso spricht die krystallographische Uebereinstimmung (vgl. S. 58) und die Bildungsweise derselben für eine analoge Constitution.

Um einen sicheren Beweis für diese Analogie liefern zu können habe ich mit dem Thiophenylmethyluracil verschiedene Entschwefelungsversuche vorgenommen. Diese wurden nach zwei verschiedenen Richtungen hin angestellt. Ich wollte entweder eine direkte Ueberführung in das Phenylmethyluracil erzielen oder aus den beiden Körpern identische Derivate darzustellen suchen.

Zunächst versuchte ich mittelst Salpetersäure, Silbernitrat, Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd eine Entschwefelung zu erreichen, ohne jedoch das erwünschte Resultat zu bekommen.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure ging die Hauptmenge in Lösung, während etwa 15 % der angewandten Menge als flockiger Niederschlag vom Smp. 233—235° ungelöst blieben; dieser Niederschlag war in Lauge unlöslich und stellte also kein Phenylmethyluracil dar. In der Lösung konnte auch kein Phenylmethyluracil aufgefunden werden.

Mit Silbernitrat giebt das Thiophenylmethyluracil einen gelblichen Niederschlag wahrscheinlich aus einem Silbersalz bestehend. Diese Reaktion ist der Bildung des Silbersalzes aus Thiomethyluracil[1] analog.

[1] List: Inaug. Dissert. Univ. Leipzig 1886. S. 8, 19.

Kaliumpermanganat wird durch den Körper entfärbt giebt aber kein Phenylmethyluracil.

Jetzt versuchte ich den Körper durch Bromwasser in Dibromoxyphenylmethyluracil überzuführen analog die Umwandlung des Thiomethyluracils[1]. Die Substanz wurde ganz wie für das Phenylmethyluracil (vgl. S. 37) angegeben mit Brom behandelt. Im Filtrate konnte ich hier grosse Mengen Schwefelsäure nachweisen. Die Ausbeute an ungelöstem Produkt war indessen etwas geringer, auch war die Substanz etwas schmierig; durch Behandeln mit Aether ging etwa die Hälfte in Lösung und es blieb ein trockenes Pulver.

Gegen Alkohol verhielt sich dieses Pulver dem Dibromoxyphenylmethyluracil ähnlich; ich erhielt einen unscharf gegen 230° C. schmelzenden Körper, der dem Bromphenylmethyluracil sehr ähnlich war und wahrscheinlich aus diesem in unreinem Zustande bestand.

Der Analyse zufolge schien ein unreines Dibromoxyphenylmethyluracil vorzuliegen. Reinigung des Körpers war wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht wohl möglich.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2Br_2O_3 . 1\frac{1}{2} H_2O$:
N	7,68 %	6,93 %
Br	36,48	39,47

Die weitere Untersuchung dieses durch Brom erhaltenen Körpers wurde unterbrochen, als es mir jetzt auf andere Art gelang eine direkte Entschwefelung des Thiophenylmethyluracils durchzuführen.

[1] List: Inaug. Dissert. Univ. Leipzig 1886. S. 8, 19.

List[1] hat das Thiomethyluracil direkt durch Erhitzen mit conc. Salzsäure unter Druck in das Methyluracil übergeführt. Ich stellte nun einen ähnlichen Versuch an; es zeigte sich, dass die Reaktion analog verlief.

Das Thiophenylmethyluracil wurde mit überschüssiger, conc. Salzsäure etwa 5 Stunden im verschlossenen Rohr auf 170° C. erhitzt. Einmal ging dabei die Temperatur auf 180° C. hinauf, ohne dass das entstandene Phenylmethyluracil eine merkbare Zersetzung erlitten hätte (vgl. S. 35). Beim Oeffnen des Rohres war Ueberdruck vorhanden und es entwichen beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff; beim Abdampfen auf dem Wasserbade blieb fast reines Phenylmethyluracil, dass sich als schwefelfrei erwies. Es wurde 1 mal aus Wasser umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 245—247° C. Nach Zusammenreiben mit gewöhnlichem Phenylmethyluracil vom Smp. 246° C. schmolz das Gemisch bei 246° C.

Um zu sehen ob dieser Identitätsnachweis einwandfrei sei, vermischte ich etwas gewöhnliches Phenylmethyluracil vom Smp. 246° C. mit etwa der gleichen Menge Thiophenylmethyluracil vom Smp. 255° C. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches lag jetzt sehr unscharf zwischen 225° und 235° C.

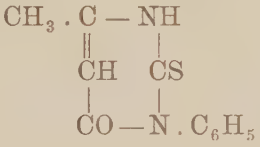
Unter dem Mikroskop war die aus dem Thiophenylmethyluracil dargestellte Verbindung nicht vom Phenylmethyluracil zu unterscheiden.

Der erhaltene Körper war auch in Alkali löslich und wurde aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt.

[1] Inaug. Dissert. Univ. Leipzig 1886. S. 25.

Ausser den hier erwähnten Identitätsuntersuchungen machte ich auch eine Stickstoffbestimmung:
0,1500 gr. Substanz gaben 18,00 ccm. N bei 14.3° C. und 755 mm. Druck entsprechend 14,00 % N.
Für Phenylmethyluracil $C_{11}H_{10}N_2O_2$
berechnet = 13,89 % N.

Durch diese Versuche ist die Constitution des Thiophenylmethyluracils wohl sicher bestimmt:



Einiges über den Einfluss auf der Krystallform beim Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom.

Ich habe an ein Paar Stellen in dieser Arbeit die krystallographische Ähnlichkeit zweier Körper, wovon der eine eine Schwefelverbindung, der andere aber eine Sauerstoffverbindung war, benutzt, um die Analogie dieser beiden Körper wahrscheinlich zu machen (vgl. S. 50, 53).

Wenn man die untenstehende Tabelle betrachtet, wird man sofort erkennen, dass zwischen dem Iminoacetmalonanilsäureester vom Smp. 125° C. und seiner entsprechenden Schwefelverbindung vom Smp. 135° C. grosse Uebereinstimmung herrscht. Vielleicht kann hier Isomorphismus angenommen werden, obwohl die Gestalten der beiden Körper recht verschieden sind (vgl. S. 27, Fig. 4 und S. 48, Fig. 5).

Noch deutlicher tritt diese Ähnlichkeit zwischen dem Phenylmethyluracil und dem Thiophenylmethyluracil zum Tage. Leider konnte hier wegen der Kleinheit der Krystalle die Messungen nicht ausführ-

lich gemacht werden. Zwischen diesen beiden Körpern, die einander auch in optischer Hinsicht ähneln, muss man wohl auf Grund der ausgeführten Messungen Isomorphismus annehmen.

	Krystallsystem.	a : b : c	β	(110) : (1$\bar{1}$0) ∞P : ∞P
Iminoacetmalonanilsäureester.	Monoklin	1,627 : 1 : 1,045	102° 0′	64° 18′
Iminoacetmalonthioanilsäureester.	„	1,463 : 1 : 1,040	103° 26′	70° 12′

		Messungen auf o P (001)		
		a : b	∞P : ∞P	∞P$\bar{\infty}$: ∞P
Phenylmethyluracil.	Monoklin	1,41 : 1	109° 7′	125° 15′
Thiophenylmethyluracil.	„	1,45 : 1	110° 35′	124° 40′

Anmerkung. Die Schmelzpunkte dieser vier Körper zeigen etwa dieselben Differenzen zwischen den Thioverbindungen und deren entsprechenden Sauerstoffverbindungen, worauf ich hier aufmerksam mache:

	O-Verbindungen	S-Verbindungen	Differenz
Malonsäurederivate	124-125° C.	135-136° C.	11° C.
Uracilderivate	245-247° C.	255-257° C.	10° C.

Diese Thatsache, dass Schwefelsubstituirte Verbindungen ihren entsprechenden Sauerstoffverbindungen in krystallographischer Hinsicht isomorph oder fast isomorph sind, ist wohl bis jetzt, jedenfalls unter organischen Verbindungen, wenig beobachtet worden, und dürfte insofern von Interesse sein, als sie die Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel, entsprechend der Stellung dieser Elemente im periodischen System, in den krystallographischen Verhältnissen ihrer complicirten Derivate hervortreten lässt.

In der natürlichen Familie ist Sauerstoff das erste Glied und zeigt auch wie die Anfangsglieder der anderen Gruppen grössere Unterschiede von den späteren Gliedern wie diese unter einander, und das ist wohl auch der Grund, dass solche krystallographische Beziehungen noch wenig beobachtet wurden; vielleicht sind diese gerade an complicirter zusammengesetzten Körpern, zumal den organischen, aufzusuchen, da bei diesen der Substitutionseinfluss, deren grösseren Molekulargewichten zufolge, verhältnissmässig klein sein dürfte.

Die hier erwähnten Uebereinstimmungen sind natürlich noch nicht genug um daraus weitgehende Schlüsse ziehen zu können, dürften aber als Beitrag zur Erkenntniss des Einflusses der Stellung der Elemente im periodischen System auf die Krystallform ihrer Verbindungen einen gewissen Werth haben.

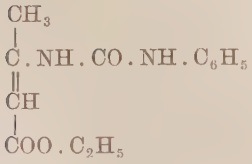
Zusammenstellung der Resultate.

1. Der Aminocrotonsäureester existirt in 2 Formen, welche im reinsten Zustande bei 20,30 bez. 32,94° C. schmelzen. Dieselben sind krystallographisch untersucht worden. Ein drittes Isomeres konnte nicht nachgewiesen werden.

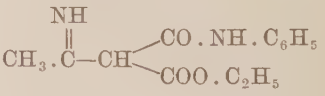
2. Ein verschiedenes chemisches Verhalten der beiden Formen konnte nicht nachgewiesen werden; es dürfte sich daher, wie bereits *Knoevenagel* annimmt, um einen Fall von physikalischer Isomerie handeln.

3. Die von *Meyer* aus Aminocrotonsäureester und Phenylisocyanat erhaltenen, isomeren Verbindungen sind strukturisomer, indem die eine bei 80—90° schmelzende Verbindung als Phenyluraminocrotonsäureester zu betrachten ist (vgl. I), während die bei 120—125° schmelzende Verbindung Iminoacetmalonanilsäureester ist (vgl. II).

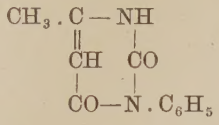
I.



II.



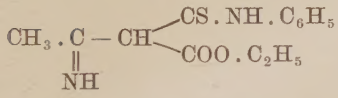
4. *Meyers* Phenylmethyluracil ist sicher als solches erkannt worden.



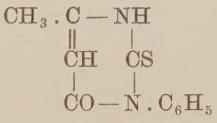
Es liefert mit Bromwasser Dibromoxyphenylmethyluracil und dieses geht durch Reduktion mit Alkohol in das Bromphenylmethyluracil über.

5. Phenylsenföl verhält sich gegen Aminocrotonsäureester dem Phenylisocyanat analog. Es entsteht Iminoacetmalonthioanilsäureester (vgl. I) und direkt das Thiophenylmethyluracil (vgl. II), indem der erwartete Thiophenyluraminocrotonsäureester bereits bei der Entstehung verseift wird.

I.



II.



6. Bei der krystallographischen Untersuchung haben sich Ähnlichkeiten zwischen analog zusammengesetzten Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen constatieren lassen, was für die Kenntniss des krystallographischen Verhaltens dieser Elemente von Interesse ist.

Hannover, organisch-chemisches
Laboratorium der technischen
Hochschule.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium, die krystallographischen Untersuchungen im mineralogischen Institut der Technischen Hochschule in Hannover ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. *Behrend* und Herrn Professor Dr. *Rinne*, für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Kristiania, im Juli 1900.

Der Verfasser.